

JP4084486

Title:

**ULTRAVIOLET AREA SEMICONDUCTOR LASER AND SEMICONDUCTOR
ELEMENT AND THOSE MANUFACTURE**

Abstract:

PURPOSE:To get a new ultraviolet area semiconductor laser, an LED, and other each kind of semiconductor elements by using the heterojunction structure comprising the crystal layer of ZB structure consisting of the elements of the second cycle and the crystal layer of chalcopyrite structure. **CONSTITUTION:**In a semiconductor wafer, which has the heterojunction of BeCN₂/BN, a BSP layer 12 as a buffer layer is formed on a beta-SiC substrate 11, and a BN layer 13 is formed hereon as the first compound semiconductor crystal layer, and hereon a BeCN₂ layer 14 is formed as a second compound semiconductor crystal layer, in order. The substrate 24 stored is heated by a high frequency coil 25, and necessary gas is introduced and blown onto the substrate 26, whereby desired crystal growth can be gotten. The material gas introduced at this time is heated by a heater 26 as occasion demands, and is preliminarily decomposed.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-84486

⑬ Int. Cl.⁵
H 01 S 3/18識別記号 庁内整理番号
9170-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)3月17日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全12頁)

⑮ 発明の名称 紫外域半導体レーザ, 半導体素子およびこれらの製造方法

⑯ 特 願 平2-200428

⑰ 出 願 平2(1990)7月27日

⑱ 発 明 者 大 場 康 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

紫外域半導体レーザ, 半導体素子および
これらの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第1の化合物半導体結晶層と、周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第2の化合物半導体結晶層とのヘテロ接合を有することを特徴とすることを特徴とする紫外域半導体レーザ。

(2) 前記第1の化合物半導体結晶層がBNであり、前記第2の化合物半導体結晶層がBeCN₂であることを特徴とする請求項1記載の紫外域半導体レーザ。

(3) 前記BNが閃亜鉛鉱型の結晶構造を有し、前記BeCN₂がカルコパイライト型結晶構造を有することを特徴とする請求項2記載の紫外域半導体レーザ。

(4) 前記第1および第2の化合物半導体結晶層

は、SP³配位を持つ基板またはバッファ層上に形成されていることを特徴とする請求項1記載の紫外域半導体レーザ。

(5) 前記バッファ層は、BP層、平均組成を変化させたBNとBPの超格子層または(BN)_{1-x}(BP)_xの混晶層であることを特徴とする請求項4記載の紫外域半導体レーザ。

(6) 基板と、

この基板上にバッファ層を介して形成された周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第1の化合物半導体結晶層と、

この結晶層上に形成されて量子井戸層となる、周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第2の化合物半導体結晶層と、

この結晶層上に形成された前記第1の化合物半導体結晶と同じ材料の第3の化合物半導体結晶層と、

を有することを特徴とする紫外域半導体レーザ。

(7) 前記基板はSP³配位を持つ半導体結晶基板であることを特徴とする請求項6記載の半導体

レーザ。

(8) 前記バッファ層はBP層、平均組成を変化させたBNとBPの超格子層または(BN)、

(BP)の混晶層であることを特徴とする請求項6記載の紫外域半導体レーザ。

(9) 前記第1および第3の化合物半導体結晶層は閃亜鉛鉱型のBNであり、前記第2の化合物半導体結晶層はカルコパイライト型のBeCN₂であることを特徴とする請求項6記載の紫外域半導体レーザ。

(10) 電流注入部と発振部が空間的に分離されて形成されていることを特徴とする請求項6記載の紫外半導体レーザ。

(11) 周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第1の化合物半導体結晶層と、周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の他の組み合わせからなる第2の化合物半導体結晶層とのヘテロ接合を有することを特徴とすることを特徴とする半導体素子。

(12) 第1の化合物半導体結晶層と第2化合物半

ために、短波長半導体レーザの実現が望まれている。短波長半導体レーザの実現ために半導体材料に要求される条件としては、

- 1) 直接遷移型であること、
- 2) p-n接合が形成できること、
- 3) ヘテロ接合が形成できること、

の3項目があげられる。これらの条件をすべて満足する、従来より知られている半導体材料としては、InGaAsPがある。このInGaAsP系材料を用いれば、580nmまでのレーザ発振の可能性がある。

より短波長の半導体レーザを得るためには、3eV以上のバンドギャップをもち、直接遷移型であるII-VI族窒化物等が有望なものとして検討されている。しかしこれまでのところ、II-VI族窒化物では導電性制御が達成されていないことから成功例はない。特に、各種蛍光体の励起光源、光化学反応光源、等の用途に応用可能性の高い、300nmより短波長の紫外域にて発振する半導体レーザ用材料は、その強い要望にもかかわらずほ

半導体結晶層からなるヘテロ接合を有する半導体素子を製造する方法であって、

SP³配位を有する基板またはバッファ層上に、化学気相成長法により周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなるSP³配位を有する第1の化合物半導体結晶層を形成する工程と、

前記第1の化合物半導体結晶層上に、化学気相成長法により周期律表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなるSP³配位を有する第2の化合物半導体結晶層を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な化合物半導体材料を用いた半導体素子に係り、とくに紫外域までの発光が可能な半導体レーザおよびその製造方法に関する。

(従来の技術)

高速度かつ高密度の情報処理システムの構築の

とんど検討されていない。

紫外半導体レーザ用材料としては、その発光エネルギーが5eV以上であり、化学結合のエネルギーに近いことから、これまでの近赤外から可視域のレーザ用材料とは異なった特性が要求される。すなわち、発光の光子エネルギーにより自らの結晶構造に損傷を受けないことが必要である。このためには、バンドギャップが広いことの他に、イオン性の小さい丈夫な格子をもつ結晶であることが望まれる。このことの重要性は、バンドギャップの広いイオン性結晶であるアルカリハライドが紫外光照射により色中心と呼ばれる欠陥を生成して着色する現象がしばしば観測されることから明らかである。

バンドギャップ値が5eV以上であり、かつ導電性制御の可能性のある半導体材料は、GaAsN系、立方晶c-BN、ダイヤモンド等の極く少数に限定される。これらの内、c-BNとダイヤモンドは、6eV以上のバンドギャップを有しているものの、SP²配位をもつグラファイト様の物質

となりやすく合成が極めて困難であること、間接遷移型であること、さらにこれと組み合わせてヘテロ接合を構成するための他の適当な材料が見出されていないこと、が問題である。GaAlN系は直接遷移型ではあるが、Alの組成がかなり大きい混晶に限定され、バンドギャップに比して結合の弱いイオン性の高い結晶であることから、結晶欠陥が生じやすく、導電性制御は極めて困難である。また、高エネルギーの発光により自ら欠陥を生成する可能性が高い。

(発明が解決しようとする課題)

以上のように、紫外域にて発光する半導体レーザを実現するために必要である、バンドギャップが例えば4～5 eVと十分大きく、pn制御も可能で、発光波長のエネルギーに対しても十分に強固で損傷をうけない、という条件を満たす半導体材料は、その可能性についての示唆も、これまでほとんどなかった。

本発明は上記した点に鑑みなされたもので、新規な化合物半導体材料を用いて構成されたヘテロ

工程を有することを特徴とする。

(作用)

従来、BNを始めとする周期率表第2周期の元素からなる物質は、 SP^2 配位をとりグラファイト様の層状物質となりやすく、望ましい SP^3 配位の結晶となるのは、極端な高温、高圧下でのみであるとされてきた。しかし、本発明者らの研究によれば、従来極めて困難とされてきた SP^3 配位を有するc-BNのエピタキシャル成長が基板及び成長法を適切に選ぶことにより可能であることが判明した。

すなわち、基板が一部でも SP^2 配位を有する場合、表面が π 電子様となっており、この上には必然的に SP^2 配位の特徴である π 結合を形成しやすく、結局全体が SP^2 配位となってしまう。ところが、基板にBPのように安定な SP^3 配位を有する閃亜鉛鉱(ZB)型結晶を用いた場合には、表面の強い結合力をもつ σ 結合手のために、本来 σ 結合が不安定な条件下でも強固な σ 結合がB又はNとの間で形成され、これが次々と繰り返

接合を持つ半導体素子とその製造方法を提供することを目的とする。

本発明はまた、その様な新規の化合物半導体材料を用いて構成された紫外域半導体レーザとその製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明に係る半導体素子および紫外域半導体レーザは、周期率表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第1の化合物半導体結晶層と、周期率表第2周期から選ばれた複数の元素の組み合わせからなる第2の化合物半導体結晶層とのヘテロ接合を有することを特徴とする。

また本発明はこの様な半導体素子および紫外域半導体レーザを製造するに当たって、BNやBeCN₂の様な、本来 SP^3 配位をとりにくい第1、第2の化合物半導体結晶層を、BP等の安定な SP^3 配位を有する基板またはバッファ層上に、 SP^3 軌道を有する原料化合物を用いた化学気相成長法により形成してヘテロ接合を形成する

されることにより SP^3 配位を有するZB型結晶が成長する。この現象は特に、成長手法が表面反応が重要な役割りを演じる化学気相成長法であり、原料自体が SP^3 配位となっている水素化物又は有機金属である場合に顕著である。この手法は、 SP^2 配位をとりやすい第1列の元素(Be, B, C, N)を含む結晶の成長に同様に適用可能である。

次に、この様にして得られる SP^3 配位を持つBN層とヘテロ接合を形成する組み合わせ材料が必要である。BNは、全ての物質中にて最も格子定数が短い物質に属するので、格子整合がとれるのは同じく第2周期の元素よりなるBeOとダイヤモンドに限定される。この内、BeOはイオン性が極めて大きいので導電性制御の可能性はほとんどない。またダイヤモンドは、BNとほとんど同じバンドギャップを持ちしかも間接遷移型である。しかるに、ヘテロ接合形成に重要なのは接合界面での2次元的な格子形及び格子定数の一致であり、バルクとしての格子定数と格子形の一致

は必ずしも必要ないと考えられる。したがってヘテロ界面と垂直方向への格子の自由度は残されている。このような結晶型として、正方晶の一種であるカルコバイライト型結晶がある。第1周期目の元素からなるカルコバイライト型の化合物結晶はこれまで報告されていない。これは、本来 SP^2 配位をとりやすくグラファイト様の層状物質となってしまうか、高温・高圧下では、立方晶の混晶となってしまうからだと考えられる。しかし、前述したBN成長と同様の手法によれば、極端な高温高圧の条件下でなくとも SP^3 配位を有する第2周期の元素よりなるカルコバイライト型化合物の合成が可能はなすである。実際本発明者の実験によれば、 B_eCN_x なる組成の物質が合成され、これがX線回折及び反射スペクトル測定により、BNと同じ電子配位を有するカルコバイライト型結晶であることが確認された。しかもこの物質のバンドギャップはC軸方向の振動によりBNよりわずかに小さく、BNとヘテロ接合を形成することができる。

いる。ところが本発明に係る第2周期の元素からなる半導体では原子のポテンシャルの性質から他の周期の元素からなるIII-V族半導体より電子の有効質量が極端に重く、その値は正孔と同程度に達する。このため、電子と正孔の換算質量に略比例する励起子の束縛エネルギーがGaAs等の約6 meVから、約10倍の60 meV程度大きくなる。特に量子井戸の井戸層に使用した場合は量子効果により4倍の200 meVに達し、室温にても十分安定に励起子が存在する。

発光素子の発光効率の向上は一般に、発光層への希土類元素や遷移金属元素の添加によって可能である。しかし、一般的に希土類元素や遷移金属元素は内核での遷移により発光するために、バンド間遷移である電子・正孔の注入では励起効率が著しく低いことが、GaAsやInP系での研究から判明している。ところが、本発明に係る第2周期元素より成る物質では、バンド間遷移のエネルギーが極めて高効率で内核電子に伝達されることが判明した。希土類は周期律表の下部に位置し、

次に、 B_eCN_x 結晶層を活性層として用いるためには、これが間接遷移型であることが必要である。これについても、本発明によれば以下の様に解決される。まず本発明の手法により合成された B_eCN_x はカルコバイライト型であるために、本来BNと同じX点に存在するはずの伝導帯の谷が、折りがえされてΓに重なっている。このことは反射測定により確認された。ただ、このバンド構造は準直接遷移型と呼ばれる型に属し、本来禁制遷移である。このため振動子強度が小さく活性層に用いた場合、低い発振しきい値が得られない。

しかしこの問題は例えば、量子井戸構造を採用することによって解決される。しきい値低減の手法として量子井戸を活性層に応用することは、これまでもGaAlAs系赤外半導体レーザにて試みられてきた。なかでも励起子の束縛エネルギーが最大4倍になることによるキャリアの励起子化の効果が期待されてきた。しかし、通常のIII-V族半導体では励起子の束縛エネルギーが5 meV程度であり、室温では、その効果は疑問視されて

電子を引きつける力を表す電子親和力が小さい。ところが、第2周期の元素は他の周期の元素に比して電子親和力が極端に大きく、この差により、注入されたキャリアが希土類原子に束縛された励起子を形成する。束縛励起子は局在化しているため非常に大きな振動子強度を有し高い効率にて励起子のエネルギーが希土類原子の内核電子に伝達される。このため、従来のGaAs, InP系の材料に希土類元素を添加した場合と異なり、高い効率の発光が実現される。

これらの効果は、Ceの様にf核とd核の間の遷移にて発光し、まわりとの相互作用が他のf核内での遷移にて発光する場合よりも大きい元素では特に顕著である。

以上のように本発明によれば、新しい材料を用いて紫外域半導体レーザを実現することができる。また本発明の材料は、半導体レーザに限らず、ヘテロ接合トランジスタ等の各種ヘテロ接合素子に適用して、例えば高温でも安定に動作する素子が得られる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

第1図は、本発明の一実施例による BeCN_2 / BN のヘテロ接合を有する半導体ウェハである。この実施例では、 β - SiC 基板11上にバッファ層としてBP層12が形成され、この上に第1の化合物半導体結晶層としてBN層13が形成され、この上に第2の化合物半導体結晶層として BeCN_2 層14層が順次形成されている。

第2図は、このヘテロ接合半導体ウェハを製造するために用いた有機金属気相成長(MOCVD)装置である。図において21は石英製の反応容器であり、上部に必要な原料ガスを導入するガス導入管22(221~224)が設けられている。容器21内部には、グラファイト製サセプタ23が配置され、この上に基板24が載置される。容器21の外周には基板加熱用の高周波コイル25が設けられている。各原料ガス導入管22の吹き出し口にはそれぞれフィラメント状のヒーター

26(261~264)が設けられている。容器21の下部には排気口27があり、図示しないロータリーポンプにより排気され、中間に設けられたスロットリングバルブにより反応容器内圧力は所定の値に保持されるようになっている。

この様なMOCVD装置を用いて、収納した基板24を高周波コイル25によって加熱し、必要な原料ガスを導入してこれを基板26上に吹き付けることにより、所望の結晶成長が行われる。このとき導入される原料ガスは、必要に応じてヒーター26によって加熱され、予備分解される。

具体的成長条件と手順を以下に説明する。用いた原料ガスは、ジメチルベリリウム(DMBE)、トリエチル硼素(TEB)またはジボラン(B_2H_6)、トリメチルガリウム(TMGA)、ホスフィン(PH_3)、アンモニア(NH_3)、四塩化炭素(CCl_4)またはメタン(CH_4)である。基板温度は850~1150℃、圧力は0.3気圧、原料ガス総流量は1ℓ/minであり、成長速度が1μm/hとなるようにガス流量を設定した。

原料ガス流量は例えば、DMBE、TMGAが 1×10^{-6} mol/min、 CCl_4 が 5×10^{-5} mol/min、 CH_4 が 1×10^{-4} mol/min、 PH_3 が 5×10^{-4} mol/min、 NH_3 が 1×10^{-3} mol/minである。 CH_4 を炭素原料に使用したときには、フィラメントに通電し、約2000℃に加熱して用いた。

得られた各層をX線回折により調べたところ、ZB構造のBN結晶と、カルコバイライト構造の BeCN_2 結晶に対応する反射が得られた。また、作製した BeCN_2 結晶層は、ホール測定の結果、キャリア濃度 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 程度のn型伝導を示し、BeとCの化学量論比からのずれは非常に少なく良質の結晶として成長していることが明らかとなった。BN結晶については、DEBEとシランガスを原料に混合して成長することにより、それぞれp型、n型の伝導制御が可能であった。

BeCN_2 結晶層について光吸収測定を行ったところ、光エネルギーが5.3 eV付近から吸収が生じ出し、吸収係数の平方根が光エネルギーに比例した。この関係から、この結晶が約5.5eVの直接

遷移ギャップをもつことがわかった。しかし、その吸収係数の値は、 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 程度(通常の約1/10)の値であり、真性の直接遷移型ではないことがわかる。波長225nmのKrFレーザによる励起により、波長240nmの発光が観測されたが、その強度は比較的弱く、半値幅も200meVと広がった。格子定数はC軸と垂直方向については、 $a \sim 3.6 \text{ \AA}$ であり、BNの(111)面とほぼ格子整合する。しかし、C軸方向については、 $c \sim 7.0 \text{ \AA}$ であり、aの倍よりわずかに小さい。

以上のようにして第1図のヘテロ接合ウェハを用いることにより、紫外域の半導体レーザはもちろん、ヘテロ接合トランジスタ等の素子を形成することができる。

第3図は、発光効率向上を目的として、量子井戸を形成した実施例である。 β - SiC 基板31上に、BPバッファ層(0.5μm)32、BN障壁層(0.5μm)33、 BeCN_2 井戸層(20Å)34、BN障壁層(0.5μm)35を順次形成して

ある。結晶成長法は先の実施例と同様である。
ArFレーザ(193nm)励起により紫外域の発
光が観測された。

第4図および第5図に、井戸層34の厚さと発
光波長と強度の関係を示す。井戸層厚が50Åよ
り薄くなると波長の短波長化が認められ、10Å
のときに約21.5nmの発光が得られた。発光強
度は、井戸層厚が50Åより薄くなる点から急激
に増加し、15~25Åのとき最大となり、それ
以下の膜厚では急激に減少した。発光波長の短波
長化と強度の増加は量子効果によるが、従来の材
料の場合と比べてかなり薄い井戸層厚でのみ、こ
の現象が生じているのは、BN層とBeCN₂層
の重い電子有効質量を反映したものと考えられる。
井戸層34が15Åより薄くなると急激に発光強
度が低下するのは、量子井戸幅のゆらぎが無視で
きなくなるためであると思われる。

第6図は、井戸層厚と発光の半値全幅の関係を
示す。15~25Åの井戸層厚のときに、スペク
トルの著しい尖鋭化が認められる。この現象は、

いたLEDの実施例である。Siドープのn型β
-SiC基板81に、Siドープのn型BPバッ
ファ層82を約2μm成長させ、この上にSiド
ープのn型BNクラッド層(キャリア濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)83を約3μm、発光層としてノ
ンドープのBeCN₂層84を約0.5μm、Be
ドープのp型BNクラッド層(キャリア濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)85を約2μm順次成長させている。
結晶成長は第2図に示したMOCVD装置によ
り行った。素子ウエハ両面にはそれぞれIn電極
36, 87を設けている。

形成されたウエハから0.3mm角のチップを切
り出し、通電したところ、約8Vの印加電圧にて
70mAの電流が流れ、波長225nmの発光が観測
された。

第9図は、発光層に発光中心をドーピングして
発光効率の向上を図った実施例のLEDである。
第8図の実施例とはほぼ同様に、n型β-SiC基
板91に、Siドープのn型BPバッファ層92、
この上にSiドープのn型BNクラッド層(キ

GaAlAs系などの従来材料では液体窒素温度
程度の低温下でのみ観測されるものである。この
ことは、BeCN₂/BN系では室温にても安定
な励起子が存在することを示している。

第7図は、本発明の別の実施例の半導体ウエハ
である。この実施例では、β-SiC基板71
上にBPバッファ層72を介して、BN層73が
0.5μm、BeCN₂層74が0.5μm成長され
ている。BeCN₂層74には希土類元素である
Ceが添加されている。ArFレーザ(193nm)
の励起により、325nm付近の強い発光が観測さ
れ、この手法によっても高発光効率化が可能であ
ることがわかる。

このようにして、これらの実施例によって、バ
ンドギャップが十分に大きく、紫外光により損傷
を受けない紫外半導体レーザ用として好ましいヘ
テロ接合構造が得られる。

次に、本発明を具体的な素子に適用した実施例
を説明する。

第8図は、BeCN₂結晶層を発光層として用

キャリア濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)93、発光層として
BeCN₂層94、Beドープのp型BNクラッ
ド層(キャリア濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)95を順次
成長させて、両面にIn電極96, 97を形成し
ている。発光層であるBeCN₂層94には、発
光中心としてCeをドーピングしている。Ce原
料としてはトリシクロペンタジエニルセリウム
Ce(C₅H₅)₂を用いた。

この実施例のLED素子では、8V、70mAの
通電条件にて325nmの発光が得られた。なおこ
の構造において、やや発光強度が低下するが、
BN層にCeをドーピングして発光層としてもよ
い。

第10図は、発光層に量子井戸を利用した実施
例のLEDである。n型β-SiC基板101に、
Siドープのn型BPバッファ層102、この
上にSiドープのn型BNクラッド層(キャリ
ア濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)103を形成し、この
上に、ノンドープ厚さ100Åの(BN)o.s
(BeCN₂)o.s混晶からなる障壁層104、

ノンドープ厚さ20ÅのBeCN₂結晶層による量子井戸層105、ノンドープ厚さ100Åの(BN)_{0.5}(BeCN₂)_{0.5}混晶からなる障壁層106を順次形成している。さらにこの上にp型BNクラッド層(キャリア濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)107を成長させて、両面に1n電極108、109を形成している。この素子も、第2図のMOCVD装置を用いて形成される。

この実施例の構造により、波長220Åのかなり強い発光が8V、7mAの通電条件下にて得られた。この実施例の構造においても、井戸層にCeをドーピングすることが考えられる。

第11図は、DHレーザの実施例である。前記実施例と同様に、第2図のMOCVD装置を用いて作られる。n型SiC基板111上に、n型BPバッファ層(Siドープ、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)112を0.5μm、この上にn型BNクラッド層(Siドープ、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)113を1.0μm、次いでアンドープのBeCN₂活性層114を0.1μm、更にこの上にp型BNク

のBeCN₂結晶層による量子井戸層114₂、ノンドープ厚さ100Åの(BN)_{0.5}(BeCN₂)_{0.5}混晶からなる障壁層114₃を順次形成している。

この実施例では、LEDの場合と同様に量子効果が表われ、上記実施例と同様のパルス駆動条件下で液体窒素温度下にて、2Aの通電時に210nmのレーザ光が観測された。特に、室温にてもレーザ動作が可能であり、パルスピーク値5Aにて220nmのレーザ発振が観測された。

第13図も、第11図の変形例であり、その活性層114の部分に希土類元素であるCeをドーピングしたものである。Ce濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、成長法は第9図の実施例と同様である。この例では、Ce厚子の内部遷移による325nmのレーザ発振が室温にて観測され、このときの動作電流はピーク値約1Aであった。

ところで、本発明によるBeCN₂/BN系量子井戸では室温にても安定に励起子が存在する。励起子は電氣的に中性の整数スピンをもつ準粒子

ラッド層(Beドープ、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)115を1μm成長した。p型クラッド層115上には、中央の幅5μmのストライプ状部分を除いてSiO₂膜よりなる電流阻止層116がCVD法により形成され、さらにこの上にp側電極としてAu/Be電極118が、反対側のn基板111にはn側電極としてAu/Ge電極117が被着されている。

得られたウエハをへき開して共振器長500μmのレーザ素子を作成した。液体窒素温度でパルス幅10μsec、デューティ比10⁻³にて駆動したところ、ピーク電流値5A以上にて指数関数的な発光出力の増大が観測され、レーザ発振が確認された。なお発振波長は約220nmであった。

第12図は、第11図の活性層部分に量子井戸構造を導入した実施例である。量子井戸構造及び成長法は第10図のLEDの実施例と同様である。すなわち発光層部分に、ノンドープ厚さ100Åの(BN)_{0.5}(BeCN₂)_{0.5}混晶からなる障壁層114₁、ノンドープ厚さ20Å

としてふるまうため、比較的長距離を移動でき、特別な工夫をしなくても高密度に凝集させることができる。この特徴を利用した新しいレーザ構造が考えられる。

第14図は、その様な特徴を利用して発振部と電流注入部を分離した実施例の半導体レーザである。n型SiC基板141上にn型BPバッファ層142(Siドープ、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を0.5μm、n型BNクラッド層143(Siドープ、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を1μm、p型(BN)_{0.5}(BeCN₂)_{0.5}障壁層144(Beドープ、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)を100Å、アンドープBeCN₂量子井戸層145を20Å、n型(BN)_{0.5}(BeCN₂)_{0.5}障壁層146(Siドープ、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)を100Å、ノンドープのBNクラッド層147を1μm順次成長してある。この上に幅10μmのストライプ状のSiO₂膜149を形成し、これをマスクとしてMgを選択拡散して、p型クラッド層148を形成している。p側のAu/Be電極151は、

p型クラッド層148にコンタクトして形成され、n側には全面にAu/Ge電極150が形成されている。

このウェハから、共振器長500 μ mのチップを切り出し、通電したところ、中央のストライプ部から225nmのレーザ光が観測された。

この実施例の構造での電流注入部と発振部の分離は、次のように説明される。通電時、p型クラッド層148から正孔が、n型クラッド層143から電子がそれぞれMgが拡散されたクラッド層直下の井戸層に注入され、結合して励起子が形成される。一方井戸層145には、不純物ドーピングされた障壁層144、146の空間電荷により強い内部電界が形成され、このため実効的な井戸層145のバンドギャップは小さくなっている。電子、正孔が注入されている通電部分では、この空間電荷が遮蔽されるため、バンドギャップの縮小効果は弱められている。この結果、井戸層145の実効的なバンドギャップは中央のストライプ状のSiO₂膜149の下の部分の方が周辺

より小さくなっている。したがって、周辺にて形成された励起子は、急速に中央のストライプ状の部分に凝集する。この励起子が凝集したストライプ状の部分では光吸収の原因となる自由キャリアが存在しないため、極めて高効率の光増幅が行われる。ここでは、n型クラッド層の自由電子による吸収は一般にp型に比して小さいので考慮していない。

この実施例では、n型クラッド層143については一様なドーピングとしたが、例えば光照射下での成長や、イオンビーム、分子ビーム等を使用した選択ドーピングにより発光部直下のストライプ状部を除いて、n型ドーピングすることも考えられる。同様の手法をp型クラッド層部に用いてよいのはもちろんである。また発光部と通電部のバンドギャップを変化させるために、両者の組成または膜厚を変化させてもよい。さらに、複数の電極の駆動電流を変化させることによって、発光部の位置を大幅に変化させることができる。この変化幅は励起子の長い移動距離を反映して、非常

に大幅なものであり、多方面の応用が期待できる。

以上、詳述してきた各実施例のレーザは、パルス動作下にて1000時間以上にわたって安定に動作している。LED動作にては、2000時間を越えて安定に発光し、輝度低下は20%以下であった。長時間通電した後、発光部の発光パターンを観察すると、暗黒点が多数認められたが、成長後のエピ層の貫通転位に対応する濃度である。したがって、本発明による材料では、従来のGaAlAs系等の材料と異なり、動作中に転位等の移動、増殖は生じないと思われる。この事実、第2周期の元素間の強い σ 結合によると考えられる。

第15図は、本発明をヘテロ接合トランジスタに適用した実施例である。n型SiC基板151上にn型BPバッファ層152を介して、n型BNコレクタ層153、p型BeCN₂ベース層154、n型BNエミッタ層155が順次形成されている。これらの結晶層成長は、先の各実施例と同様に第2図のMOCVD装置により行われる。

BNエミッタ層155にエミッタ電極156が、エッチングにより露出させたBeCN₂ベース層154にベース電極157が、基板裏面にコレクタ電極158がそれぞれ形成されている。

この実施例によるヘテロ接合トランジスタは、特にバンドギャップの大きい材料を用いていることから、高温でも安定に動作する。

本発明は上記実施例に限られない。実施例では、専らBN/BeCN₂のヘテロ接合を用いたが、同様に周期律表第2周期の元素の他の組み合わせ例えば、ダイヤモンド/LiBO₂のヘテロ接合を利用する事もできる。基板としてもSiCのほか、例えばGaP等が用い得る。基板にGaPを使用し、必要な結晶成長後に基板を除去した場合には格子不整合による歪みが除去されるためより長寿命が期待できる。またバッファ層としても、BP層の他、平均組成を変化させたBNとBPの超格子層または(BN)_x(BP)_{1-x}混晶層等を用いることが可能である。

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、第2周期の元素より成るZB構造の結晶層とカルコパイライト構造の結晶層からなるヘテロ接合構造を利用して、従来にはない紫外域半導体レーザやLEDその他の各種半導体素子を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の化合物半導体ウェハを示す図、

第2図はそのウェハを製造するためのMOCVD装置を示す図、

第3図は他の実施例の化合物半導体ウェハを示す図、

第4図は実施例により得られる量子井戸の発光波長特性を示す図、

第5図は同じく発光強度特性を示す図、

第6図は同じく発光の半値幅特性を示す図、

第7図は他の実施例の化合物半導体ウェハを示す図、

第8図は本発明をLEDに適用した実施例を示す図、

す図、

第9図は発光層にCeをドーピングしたLEDの実施例を示す図、

第10図は発光層に量子井戸を応用したLEDの実施例を示す図、

第11図は本発明をDHレーザに適用した実施例を示す図、

第12図は活性層に量子井戸構造を用いたDHレーザの実施例を示す図、

第13図は活性層にCeをドーピングしたDHレーザの実施例を示す図、

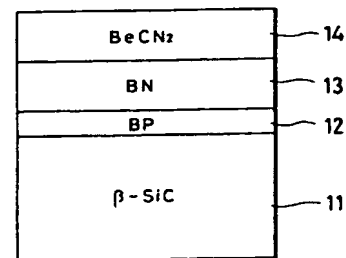
第14図は電流注入部と発振部を分離したDHレーザの実施例を示す図、

第15図は本発明をヘテロ接合トランジスタに適用した実施例を示す図である。

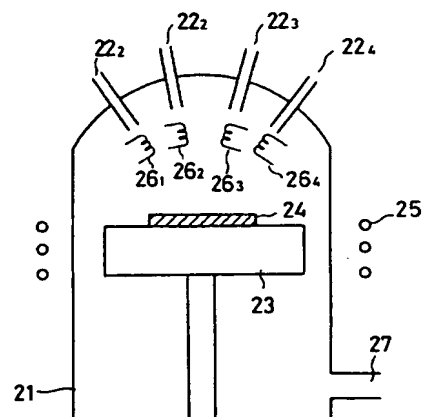
11, 31, 71, 81, 91, 101, 111, 141, 151... SiC基板、12, 32, 72, 82, 92, 102, 112, 142, 152... BPバッファ層、13, 33, 35, 73... BN結晶層、14, 34, 74...

BeCN₂結晶層、21... 反応容器、22... 原料ガス導入管、23... サセプタ、24... 基板、25... RFコイル、26... ヒータ、27... 排気口、83, 93, 103, 113, 143... n型BN結晶層、84, 94, 114, 145... BeCN₂結晶層、85, 95, 107, 115, 147... p型BN結晶層、104, 105, 114, 114, ... (BN)(BeCN₂)混晶障壁層、105, 114₂... BeCN₂量子井戸層、153... n型BNコレクタ層、154... p型BeCN₂ベース層、155... n型BNエミッタ層。

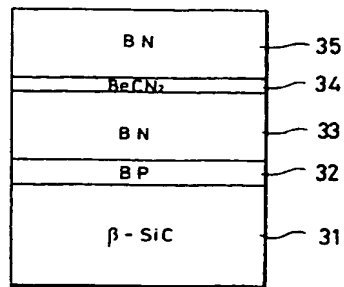
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



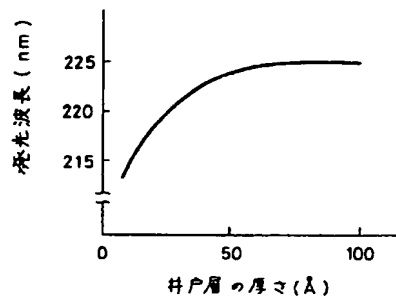
第1図



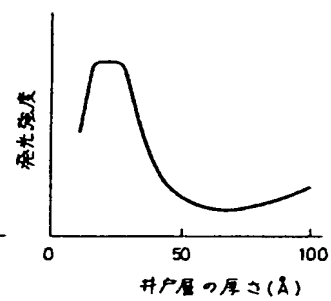
第2図



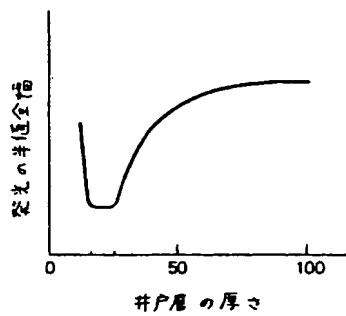
第 3 図



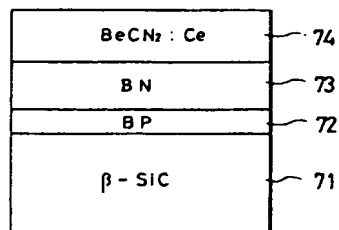
第 4 図



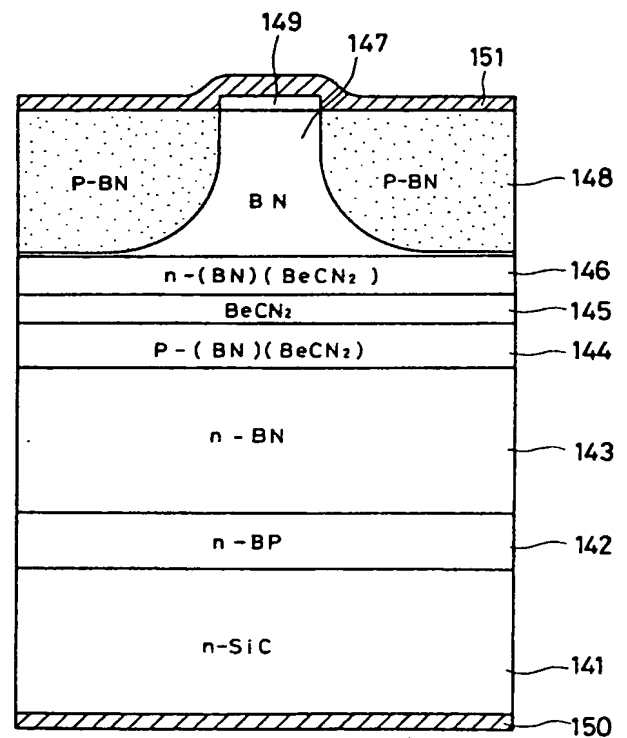
第 5 図



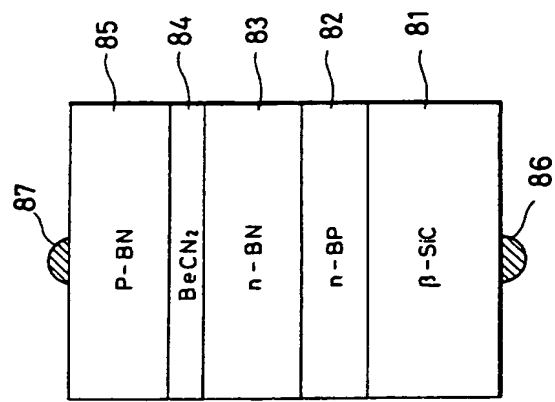
第 6 図



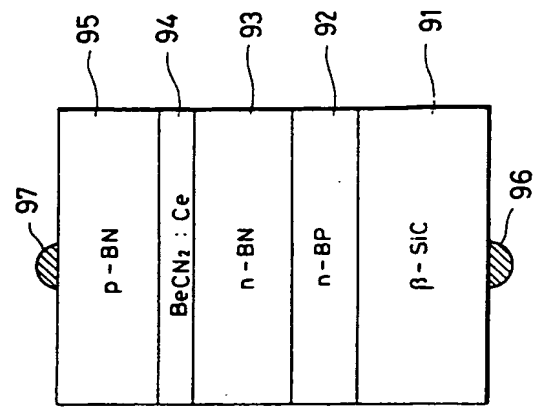
第 7 図



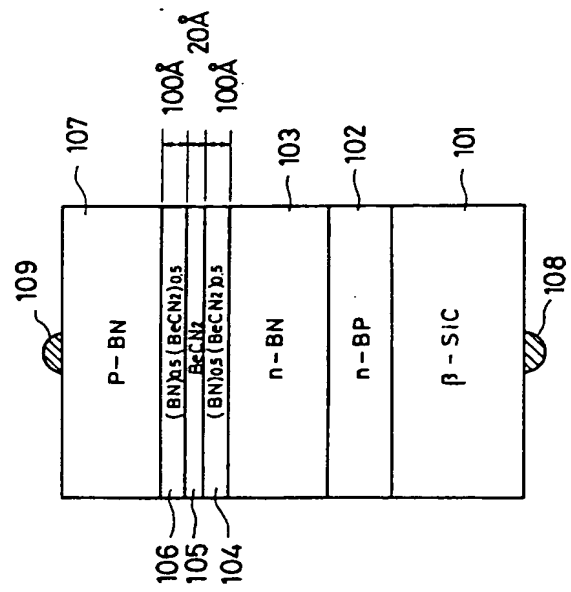
第 14 図



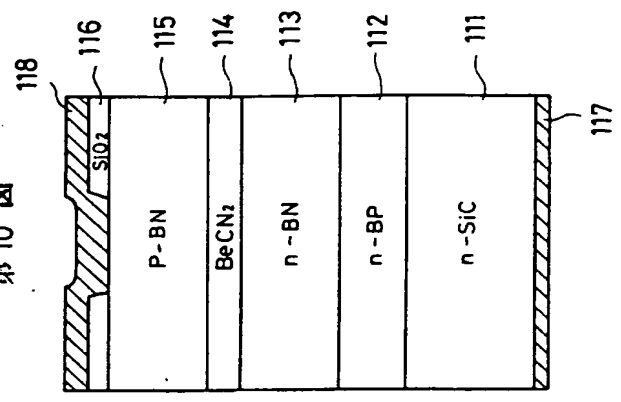
第 8 図



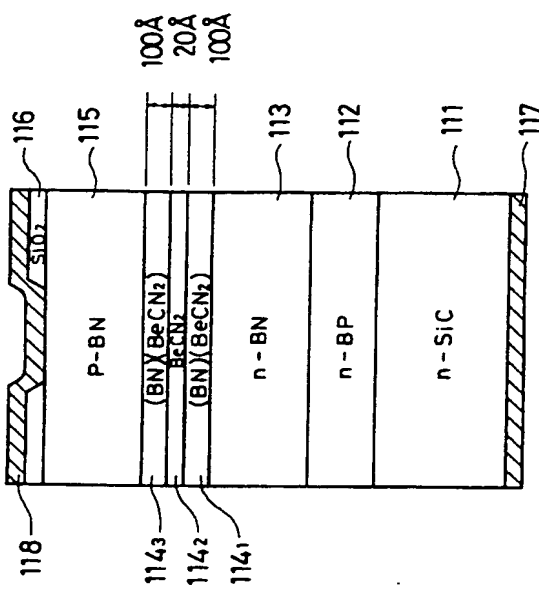
第 9 図



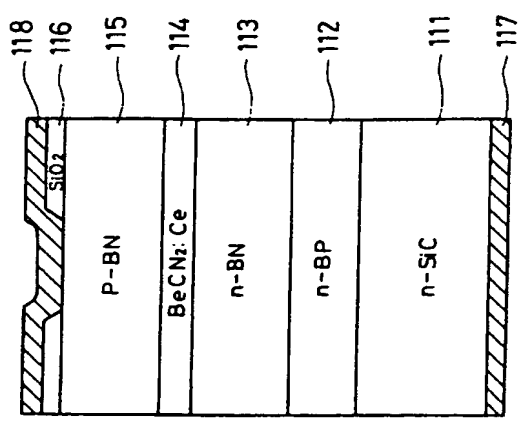
第 10 図



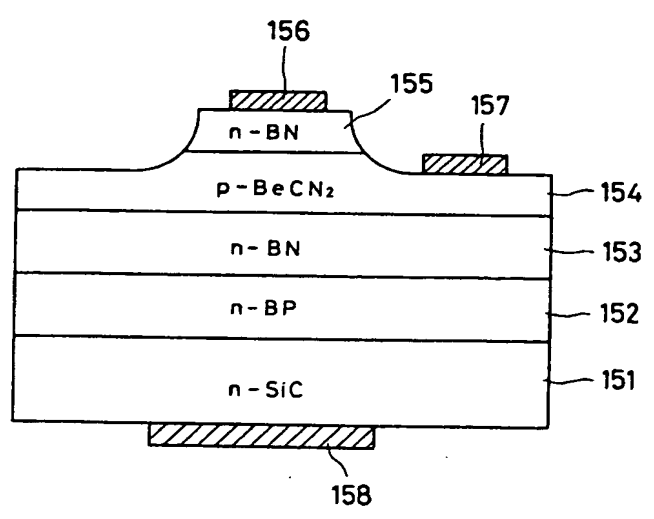
第 11 図



第 12 図



第 13 図



第 15 図